

学校编码: 10384

学号: 200425105

分类号 _____ 密级 _____

UDC _____

廈門大學

碩 士 學 位 論 文

掺杂碳团簇 C_nS^{2-} ($n = 6-18$)、 $C_nAl_2^+$ ($n = 1-8$)
和 HC_nSi^+ ($n = 1-10$) 的理论研究

Theoretical Study On Doped Carbon Clusters

C_nS^{2-} ($n = 6-18$), $C_nAl_2^+$ ($n = 1-8$) and HC_nSi^+ ($n = 1-10$)

刘 静

指导教师姓名: 陈明旦 教授

专 业 名 称: 物 理 化 学

论文提交日期: 2007 年 6 月

论文答辩时间: 2007 年 6 月

学位授予日期:

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2007 年 6 月

厦门大学学位论文原创性声明

兹呈交的学位论文，是本人在导师指导下独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考的其他个人或集体的研究成果，均在文中以明确方式标明。本人依法享有和承担由此论文而产生的权利和责任。

声明人（签名）：

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人完全了解厦门大学有关保留、使用学位论文的规定。厦门大学有权保留并向国家主管部门或其指定机构送交论文的纸质版和电子版，有权将学位论文用于非赢利目的的少量复制并允许论文进入学校图书馆被查阅，有权将学位论文的内容编入有关数据库进行检索，有权将学位论文的标题和摘要汇编出版。保密的学位论文在解密后适用本规定。

本学位论文属于

1、保密（ ），在 年解密后适用本授权书。

2、不保密（ ）

（请在以上相应括号内打“√”）

作者签名：

日期： 年 月 日

导师签名：

日期： 年 月 日

厦门大学博硕士论文摘要库

目 录

摘 要.....	I
Abstract.....	III
第一章 研究背景、意义及方法	1
§ 1.1 团簇科学的发展和研究意义	1
§ 1.2 理论方法和计算步骤	4
§1.2.1 理论方法.....	4
§1.2.2 密度泛函 (DFT) 及杂化密度泛函 B3LYP 方法	6
§1.2.3 计算步骤.....	10
§1.3 本文的研究内容和意义	10
参考文献	13
第二章 $C_nS^{2-}(n = 6-18)$ 团簇的理论研究.....	18
§2.1 前言.....	18
§2.2 结构模型和基态构型	19
§2.3 成键性质	21
§2.4 价电子结构	25
§2.5 振动频率	25
§2.6 相邻团簇的能量差和增量结合能	28
§2.7 电子解离能和二级电子解离能	30
§2.8 小结	32
参考文献	33
第三章 $C_nAl_2^+(n = 1-8)$ 团簇的理论研究	35
§3.1 前言	35
§3.2 结构模型和基态构型	36
§3.3 成键性质	38
§3.4 价电子结构和振动频率	40

§3.5 相邻团簇的能量差和增量结合能	42
§3.6 垂直电离能	44
§3.7 小结	45
参考文献	46
第四章 $\text{HC}_n\text{Si}^+ (n = 1-10)$ 团簇的理论研究	47
§4.1 前言	47
§4.2 结构模型和基态构型	48
§4.3 价电子结构和振动频率	49
§4.4 成键性质	52
§4.5 相邻团簇的能量差和增量结合能	54
§4.6 绝热电离能	57
§4.7 解离通道	57
§4.8 小结	59
参考文献	60
在学期间发表的论文	61
致 谢	62

Table of Contents

Abstract in Chinese.....	I
Abstract in English.....	III
Chapter 1 Study Background and Methods of Computation.....	1
§ 1.1 The Developement and Meaning of Clusters research	1
§ 1.2 The Methods and Processes of Computation.....	4
§1.2.1 Theoretical Methods.....	4
§1.2.2 B3LYP Method	6
§1.2.3The Processes of Computation	10
§1.3 The Contents and The Meaning of My Work.....	10
References	13
Chapter 2 Theoretical Study of C_nS^{2-} ($n = 6-18$) Clusters.....	18
§2.1 Introduction.....	18
§2.2 Geometry Configuration	19
§2.3 Bond Characters	21
§2.4 Electronic Configuration.....	25
§2.5 Vibrational Frequencies	25
§2.6 Energy Differences and Incremental Binding Energy.....	28
§2.7 Electron Detachment Energy and Second Electron Detachment Energy	30
§2.8 Conclusions	32
References	33
Chapter 3 Theoretical Study of $C_nAl_2^+$ ($n = 1-8$) Clusters.....	35
§3.1 Introduction.....	35
§3.2 Geometry Configuration	36

§3.3 Bond Characters	38
§3.4 Electronic Configuration and Vibrational Frequencies	40
§3.5 Energy Differences and Incremental Binding Energy.....	42
§3.6 Vertical Ionization Potential.....	44
§3.7 Conclusions	45
References	46
Chapter 4 Theoretical Study of HC_nSi^+ ($n = 1-10$) Clusters.....	47
§4.1 Introduction.....	47
§4.2 Geometry Configuration	48
§4.3 Electronic Configuration and Vibrational Frequencies.....	49
§4.4 Bond Characters	52
§4.5 Energy Differences and Incremental Binding Energy.....	54
§4.6 Adiabatic Ionization Potential	57
§4.7 Dissociation Channels.....	57
§4.8 Conclusions	59
References	60
Publications List During Master Study.....	61
Acknowledgements.....	62

摘 要

本文对 C_nS^{2-} ($n = 6-18$) 团簇、 $C_nAl_2^+$ ($n = 1-8$) 团簇以及 HC_nSi^+ ($n = 1-10$) 团簇进行了详细的理论研究。应用分子图形学, 分子力学和量子化学相结合的方法, 在密度泛函 B3LYP/6-311G* (B3LYP/6-311G**) 水平上对多种可能的结构模型进行几何优化, 并通过计算振动频率找出其中稳定的同分异构体构型。同时在 B3LYP/6-311+G* (B3LYP/6-311+G**) 水平上对优化后的构型进行了单点能量计算, 以确定其基态构型。基于对基态构型的 NBO 电荷分布和价键结构的计算分析, 总结出了基态构型的结构规律。基于对成键性质、相邻团簇的能量差、增量结合能和电子解离能的计算和分析, 很好的解释了实验谱图中谱峰强度的奇偶变化规律。本文的计算结果将为进一步的理论研究提供依据。以上研究结果可概括为以下几个方面:

1. C_nS^{2-} ($n = 6-18$) 团簇

C_nS^{2-} ($n = 6-18$) 团簇的基态构型是硫原子位于碳链末端的直线型结构。 n 为偶数的 C_nS^{2-} 团簇要比 n 为奇数的 C_nS^{2-} 团簇稳定。在 n 为偶数的 C_nS^{2-} 团簇中, 碳链中的 C-C 键长长短交替变化, 具有类似聚炔的成键特征, 即单键和叁键交替连接, NBO 键级分析也证实了这一成键特征。本文从基态构型的成键性质、价电子结构、最高振动频率, 相邻团簇的能量差 (ΔE_n)、增量结合能 (ΔE^I)、电子解离能 (EDE) 和二级电子解离能 (SEDE) 等方面对 C_nS^{2-} ($n = 6-18$) 负离子团簇的性质展开了深入的理论研究, 理论计算的结果很好地解释了实验谱图中谱峰强度的奇偶规律。

2. $C_nAl_2^+$ ($n = 1-8$) 团簇

$C_nAl_2^+$ ($n = 1-8$) 团簇的基态构型是两个铝原子分别位于碳链两端的线型或弯曲线型结构。当 $n = 1, 2$ 时, 基态构型是直线型结构, 当 $n = 3-8$ 时, 基态构型是弯曲线型结构。NBO 电荷分析显示正电荷主要分布在碳链两端的 Al 原子上。偶数团簇中碳链具有聚炔的成键特征, 奇数团簇中碳链具有累积烯烃的成键特征。 n 为偶数的 $C_nAl_2^+$ 团簇比 n 为奇数的 $C_nAl_2^+$ 团簇稳定。这一奇偶变化规律可从成键性质、相邻团簇的能量差 (ΔE_n)、增量结合能 (ΔE^I) 和垂直电离能 (IP_v) 等方面来解释。本文计算的结果与实验检测到的 $C_nAl_2^+$ ($n = 1-8$) 团簇谱峰强度

的变化规律一致。

3. HC_nSi^+ ($n = 1-10$) 团簇

HC_nSi^+ ($n = 1-10$) 团簇的基态构型是氢原子和硅原子分别位于碳链两端的直线型结构。 n 为偶数的 HC_nSi^+ 团簇比 n 为奇数的 HC_nSi^+ 团簇稳定。NBO 计算的电荷数值显示正电荷主要分布在碳链两端的硅原子和氢原子上, 而负电荷分散分布在碳链上。在偶数 n 的 HC_nSi^+ 团簇中, 碳链中的 C-C 键长长短交替变化, 具有类似聚炔的成键特征, 即单键和叁键交替连接。本文从基态构型的成键性质、价电子结构、最高振动频率、相邻团簇的能量差 (ΔE_n)、增量结合能 (ΔE^1)、绝热电离能 (IP_a) 以及解离通道等方面解释了实验谱图中 HC_nSi^+ ($n = 1-10$) 团簇偶强奇弱的稳定性规律。

关键词: 掺杂碳团簇; 奇偶规律; 密度泛函研究

Abstract

The dissertation was devoted to the theoretical study on S-doped carbon cluster dianions C_nS^{2-} ($n = 6-18$), Al-doped carbon cluster cations $C_nAl_2^+$ ($n = 1-8$), H- and Si-doped carbon cluster cations HC_nSi^+ ($n = 1-10$). All possible models were explored employing B3LYP combining Molecular Graphics and Molecular Mechanics. Geometry optimization and calculation of vibrational frequencies were conducted by means of B3LYP/6-311G*(B3LYP/6-311G**) method. To ascertain the ground-state structures, the single point energies were calculated at the B3LYP/6-311+G*(B3LYP/6-311+G**) level. Based on NBO charge calculations and the analyses of valence-bond structures, we summarized the structural rules of clusters. The trend of odd-even alternation was interpreted according to the variation of bonding character, electronic configuration, electron detachment energy, incremental binding energy and energy difference. Knowledge acquired in this dissertation can provide helpful information for further theoretical studies.

Main results and conclusions were summarized as follows:

1. C_nS^{2-} ($n = 6-18$)

The most probable ground-state isomers of C_nS^{2-} ($n = 6-18$) are linear with the sulfur atom located at one end of the C_n chain. When n is even, the isomer is polyacetylene-like. The C_nS^{2-} ($n = 6-18$) with even number of carbon atoms are more stable than those with odd number, matching the peak pattern observed in studies of mass spectrometry. The trend of odd-even alternation is also detected in certain bond length, atomic charge, electronic configuration, the highest vibrational frequency, energy difference, electron detachment energy, and incremental binding energy of the most probable ground-state isomers.

2. $C_nAl_2^+$ ($n = 1-8$)

The most probable ground-state structures of $C_nAl_2^+$ ($n = 1-8$) are linear with the aluminum atoms located at each end of C_n chain. There is a geometrical mutation from linear structure to bent linear structure when $n = 3-8$. The $C_nAl_2^+$ ($n = 1-8$) with even number of carbon atoms are more stable than those with odd number. When n is

even, the C_n chain is polyacetylene-like, whereas for n is odd, the data suggest a cumulene-like arrangement. The calculated bond characters, incremental binding energy, vertical ionization potential and energy difference show the same odd-even pattern, which is consistent with the observed odd-even alternation of SIMS signal intensities.

3. HC_nSi^+ ($n = 1-10$)

The most probable ground-state isomers of HC_nSi^+ ($n = 1-10$) clusters are linear with the hydrogen and silicium atoms located at each end of the C_n chain. The HC_nSi^+ ($n = 1-10$) with even number of carbon atoms are more stable than those with odd number. When n is even, the C_n chain is polyacetylene-like. The calculated bond characters, atomic charge, electronic configuration, energy difference, adiabatic ionization potential, incremental binding energy and the highest vibrational frequencies show the same odd-even pattern, which is consistent with the observed odd-even alternation in experimental studies.

Keywords: Doped carbon cluster; Even-odd alternation; Density function study

第一章 研究背景、意义及方法

团簇是一类新发现的物种，它是原子数目介于单个原子与大型材料之间的分子。团簇具有许多奇异的特性，它的物理和化学性质与分子的大小密切相关，随所含原子数的变化而变化^[1]。团簇科学是研究团簇的原子组态和电子结构、物理和化学性质及其向大块物质演变过程中与尺寸的关联，以及团簇同外界环境相互作用的特征和规律。对团簇的研究可以作为研究原子发展生成大分子材料的中间桥梁。研究团簇到大分子材料构建的起因和含义具有重要意义。对碳团簇及其化合物的深入研究已开辟了众多新的研究领域，展现出许多令人鼓舞和意想不到的应用前景，已成为当前物理、化学和材料科学领域最活跃的研究课题之一。

§1.1 团簇科学的发展和研究意义

团簇研究兴起于20世纪70年代，到80年代便有了突破性的进展。1984年Knight等用超声膨胀观察到碱金属团簇具有电子结构的幻数特征。1985年Kroto和Smalley等在激光蒸发和脉冲分子束系统上发现了C₆₀并因此而获得诺贝尔奖。之后，各种不同团簇体系奇异的电、磁、光、及化学反应特性相继发现，引起了化学、材料化学、凝聚态物理，乃至核物理学界的共同关注。到20世纪90年代，团簇科学得到了更大的发展，不再仅仅是对简单体系和单一特性的纯基础性研究，已经开始向复杂系统以及综合性质的基础性研究与开发密切结合的方面开拓。目前，有关团簇的研究主要集中在以下两大方面：一是团簇的结构与性质随组成原子、分子数的变化。二是团簇的人工产生及其与物质的相互作用、效应和应用。

团簇作为一种新的物质形态，具有许多奇特的性质，例如电子壳层和能带结构并存，幻数的稳定性和几何非周期性，异常的化学活泼性和催化特性，量子尺寸效应、极大的表体比效应和同位素效应等^[2,3]。研究团簇的这些奇特性质，将对许多学科的发展产生巨大的影响，具体表现在^[4]：团簇作为介于固态和气态之间的一种过渡状态，其形成、结合和运动规律的研究是宇宙分子和尘埃、大气烟雾和溶胶、云层的形成和发展等在实验室条件下的一种模拟，可能对天体演化、大气污染和气候人工调节的研究提供线索。团簇是有限粒子构成的集合，所含的

粒子数可多可少, 通过其几何结构的选择, 可提供零维至三维的模型系统, 为量子理论和经典理论研究多体问题提供了合适的对象, 在客观上促进了理论物理、计算数学和量子化学的发展。团簇的微观结构特点和奇异的物理化学性质为制造和发展特殊性能的新材料开辟了另一条途径, 可用于制造高效燃烧催化剂和烧结剂。团簇构成的“超原子”具有很好的时间特性, 是未来“量子计算机”较理想的功能单元。

团簇的实验与理论研究不仅已构成了现代化学与物理学相联结的纽带, 还对生命科学、信息工程、生物和医药等学科产生了巨大的影响。在不久的将来, 随着团簇研究的深入发展和新现象新规律的不断揭示, 必然出现更加广阔的应用前景。

自二十世纪八十年代以来, 众多的科学工作者投入大量的精力从实验上和理论上对碳团簇进行了广泛而深入的研究^[5-9]。碳团簇在星际化学以及探讨富勒烯和碳纳米管的形成机理方面有重大的意义。碳元素有丰富的几何结构, 这不仅取决于它的电子结构, 而且与碳原子的数目密切相关^[10-12]。一般认为当碳原子数小于 10 时, 基态构型为直线型结构^[13,14]; 当碳原子数在 10 到 30 之间时, 最稳定的构型为单环或双环结构^[15,16]; 当碳原子数更多时, 则为富勒烯构型^[17]。线型结构的碳团簇由于反应活性很高, 除了在低温或星际空间^[18,19]能稳定存在外, 很难在正常的实验条件下产生并研究^[20,21]。在碳链两端添加惰性大基团(如 $Me_3C^{[22]}$ 、 $(Et)_3Si^{[23]}$ 、 $t-Bu(tert-butyl)$ 、 $phenyl$ 、 $CF_3^{[24]}$) 或杂原子(如 $O^{[25]}$ 、 $N^{[26]}$ 等)是较常采用的稳定碳链的方法。用这种方法已经成功地合成出很多长度不同的碳链, 最长可达 28 个碳原子。外来杂原子的掺入, 致使碳团簇的结构与电子特性发生显著的变化, 其直接结果是促进了新型固体表面材料的出现^[27,28], 掺杂原子的碳团簇是许多具有潜在应用价值的新材料的基本结构单元。另外, 在地球外的天体中已经发现了含 $N^{[29-32]}$ 、 $O^{[33,34]}$ 、 $S^{[35-38]}$ 、 $Si^{[39]}$ 的碳团簇, 这些发现为掺杂碳团簇的研究赋予了重要的意义。

在实验方面, 使用激光溅射或高能电子轰击固体表面等非常规方法可以产生多种掺杂原子的碳团簇。这些杂原子不仅可以是主族元素, 还可以是过渡金属元素^[40-42]。Leleyster 等用二次离子质谱法在实验上检测到了 $M_pC_n^q$ ($q = 1, p = 1-4, n \leq 10, M = F, Cl, Al, Zr, W, Ti, V, Cr, Fe, Ni$)^[41]。Huang 等利用激光溅射固体样品

得到了掺杂 P、As、Sb、Bi 的 C_nX^- 团簇^[43]和 H-C-Si 团簇^[44]。Gnaser 等使用溅射的方法制得了 SiC_n^{2-} ($n = 6, 8, 10$)^[45]和 OC_n^{2-} ($n = 5-19$)^[46]团簇。Parent 等在实验上检测到了 SiC_x^+ ($x = 0-12$)和 $Si_2C_x^+$ ($x = 0-11$)团簇^[47]。Klein 等通过加速质谱法检测到了 BeC_n^{2-} ($n = 4-14$)团簇^[48]。Gupta 等采用 AMS (质谱加速器) 对 C_nCs^- ($n \leq 10$)团簇进行了实验检测^[49]。Zheng 的研究小组用高能密度的脉冲激光束溅射适当样品, 产生了掺杂一个 N 原子, 三个 N 原子, 五个 N 原子和七个 N 原子的碳团簇^[50,51]。Franzreb 和 Williams 发现了一系列二价负离子团簇^[52], 如 SC_n^{2-} ($n = 6-18$), $O_2C_7^{2-}$, $C_nH_m^{2-}$ ($n \geq 7$), $BeC_8H_m^{2-}$ ($m = 1, 2$), $SiOC_n^{2-}$ ($n = 4, 6, 8$)和 $SiO_2C_n^{2-}$ ($n = 4, 6$)。

对于大部分的掺杂原子团簇, 不能使用直接的实验方法来确定团簇分子中原子的排列, 因此对它们的分子结构全不知晓。由于缺少了分子中各原子在空间三维位置的信息, 无法对其进行深入的物理化学研究。在实验手段受到诸多条件限制而无法使用的情况下, 需要进行必要的理论研究。精确的理论研究是实验研究的重要补充, 它可以更好地了解掺杂原子团簇的内在结构和性质。实验研究与理论研究是相辅相成的。

碳团簇表现出意想不到的潜在应用前景, 因此对碳团簇的理论研究也逐渐增多, 但只进行了少数二元团簇个别结构的有限计算, 没有进行同系列团簇的详尽和深入的研究。大多数研究没有借助分子图形学这一有力工具, 只设计了简单的直链构型。由于得到的构型数量少, 研究的系统性差, 所以无法总结出二元团簇的结构规律, 而且所涉及的非碳原子种类很少。

Li 等使用 DFT/B3LYP 方法对 $C_nX/C_nX^+/C_nX^-$ ($n = 1-10$, $X = Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl$)^[53]进行了系统的理论研究。Zheng 等使用 HF/3-21 和 B3LYP/6-31G*方法对 C_nN^- ($n = 1-13$)^[54]、 C_nB^- ($n < 13$)^[55]、 C_nP^- ($n = 1-13$)^[56]、 AlC_n^- ($n = 1-11$)^[57]和 C_nSe^- ($1 \leq n \leq 11$)^[58]团簇进行了理论研究。Zhan 和 Iwata 使用从头算方法对 C_nN^- ($n = 1-13$)^[59]、 C_nB^- ($n = 1-7$)^[60]和 C_nP^- ($n = 1-7$)^[61]团簇进行了理论研究。Pascoli 和 Lavendy 在 B3LYP 密度泛函计算结果的基础上提出了 C_nN^- ($n = 1-7$)^[62]和 C_nP^- ($n = 1-7$)^[63]的构型。Fisher 等根据密度泛函的计算结果总结了 C_nP^- ($n = 3-9$)团簇的结构^[64]。Roszak 等对 TaC_n^+ ($n = 7-13$)^[65]进行了理论研究。Tang 等使用 DFT/B3LYP 方法对 PbC_n^- ($n = 1-10$)^[66]和 GeC_n^- ($n = 1-9$)^[67]团簇的线型基态构型

进行了对比研究。Vandenbosch 和 Will 运用从头算方法分析了 RbC_n^- ($n = 1-10$) 团簇^[68]。Gomei 等采用从头算方法探讨了 SiC_n^- ($n = 2-5$)团簇^[69]。应用密度泛函方法, Pan 等完成了对 C_nH^- ($n \leq 10$)团簇的理论计算^[70]。同样采用密度泛函方法, Largo 等对 AlC_n^- ($n = 1-7$)^[71,72]、 NaC_n^- ($n = 1-8$)^[73]、 MgC_n^- ($n = 1-7$)^[74,75]、 CaC_n^- ($n = 1-8$)^[76]和 C_nCl^- ($n = 1-7$)^[77]团簇进行了探讨。Zhai 和 Wang 也使用密度泛函方法对 CrC_n^- ($n = 2-8$)团簇进行了理论研究^[78]。使用从头算方法, Dreuw 等对 $Si_xC_y^{2-}$ ($x = 1, 2, y = 4-9$)^[79,80]、 OC_n^{2-} ($n = 5-8$)^[81]和 BeC_n^{2-} ($n = 4, 6$)^[82]团簇进行了理论研究。

不同的团簇结构表现出不同的物理与化学性质, 对团簇结构与性质的研究有益于团簇化学作用的理论预测。通过大量的理论研究探讨出具有类似碳团簇奇异特性的其它掺杂原子团簇的结构, 给实验研究提供有益的启示, 以促进新型团簇材料的合成, 并为进一步的理论研究提供依据。

Franzreb 和 Williams 报道了 C_nS^{2-} ($n = 6-18$)^[52]二价负离子团簇的发现。 $C_nAl_2^+$ ($n = 1-8$)一价正离子团簇在实验上也已发现^[41,83]。Huang 等人实验检测到了掺杂氢原子和硅原子的 HC_nSi^+ ($n = 1-10$)一价正离子团簇^[44]。关于这几种团簇的理论研究还未见报道。本文从实验上已获得的信息出发对上述三种团簇进行了详细的理论研究。

§1.2 理论方法和计算步骤

§1.2.1 理论方法

大量初始分子模型的设计是本文研究成功的前提。目前团簇物理性质随团簇大小变化的相关机制还不清楚, 而且多元团簇的原子有许多位置排列组合, 具有比一元团簇更多的构型变化, 存在着数量更多的同分异构体。因此审慎地选择和设计足够数量的分子模型是至关重要的, 只有这样才能从大量的同分异构体中总结出分子的结构规律。使用单一的理论研究方法处理极多构型变化的复杂多元团簇体系, 极其费时费力, 且效果不佳。因此, 团簇的理论研究必须组合使用多种理论研究方法(分子图形学、分子力学和量子化学等)。扬长避短地组合使用不同的方法, 可以弥补使用单一方法的不足, 可以大大地提高计算速度, 又具有足够的计算精度, 可望成为研究复杂体系结构的新的理论研究方法。

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库